

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-207069

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl.⁵
 G 0 3 F 7/039
 C 0 8 K 5/42
 C 0 8 L 33/14
 G 0 3 F 7/004
 H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

5 0 3

F I

G 0 3 F 7/039

C 0 8 K 5/42

C 0 8 L 33/14

G 0 3 F 7/004

C 0 8 F 20/28

6 0 1

5 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-11581

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月24日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 羽田 英夫

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 和史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

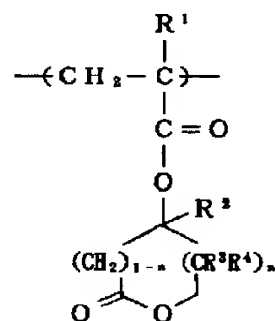
(54) 【発明の名称】 化学増幅型ホトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 A r Fエキシマレーザに対する透明性がよく、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示すとともに、アルカリに対し良好な親和性を示し、パドル現像により良好なレジストパターンを与える化学増幅型ホトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するアクリル系樹脂及び (B) 酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物において、(A) 成分がその構成単位の少なくとも一部として一般式

【化1】

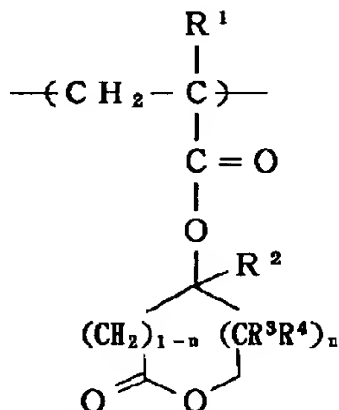


(R¹は水素原子又はメチル基、R²、R³及びR⁴はそれぞれ水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基、nは0又は1) で表わされる構成単位を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸系重合体又は共重合体である化学増幅型ホトレジスト組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するアクリル系樹脂及び (B) 酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物において、(A) 成分がその構成単位の少なくとも一部として一般式

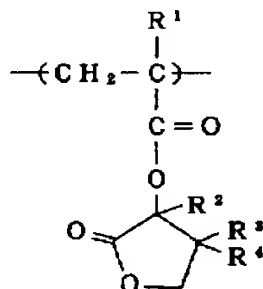
【化1】



(式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基であり、 n は0又は1である) で表わされる構成単位を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸系重合体又は共重合体であることを特徴とする化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、その構成単位の少なくとも一部として一般式

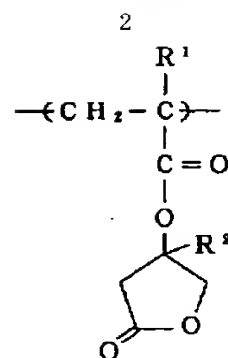
【化2】



(式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 、 R^3 又は R^4 は水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基である) で表わされる構成単位を有するアクリル酸又はメタクリル酸系重合体又は共重合体である請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 (A) 成分が、その構成単位の少なくとも一部として一般式

【化3】



- 10 (式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基である) で表わされる構成単位を有するアクリル酸又はメタクリル酸系重合体又は共重合体である請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項4】 化1で表わされる構成単位が20～80モル%である請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

- 20 【請求項5】 (B) 成分としてシアノ基を有するオキシムスルホネートを用いた請求項1ないし4のいずれかに記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な化学増幅型ホトレジスト組成物、特にポジ型ホトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

- 【従来の技術】 これまで、化学増幅型レジストの樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対し高い透明性を有するポリヒドロキシスチレンやこのヒドロキシル基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが主に用いられてきた。しかしながら、近年半導体素子の微細化に対する要求はますます高まり、その光源もKrFエキシマレーザーからより短波長のArFエキシマレーザー(193nm)を用いるプロセスに移行しつつある。

- 【0003】 ところで、ArFエキシマレーザー(193nm)を光源とするプロセスにおいては、従来用いていたポリヒドロキシスチレンのような芳香族環をもつ樹脂では、このArFエキシマレーザーに対する透明性が不十分で使用できないため、これに代わるものとして芳香族環をもたないアクリル系樹脂が注目されるようになってきたが、このアクリル系樹脂は、耐ドライエッチング性が劣るという欠点を有している。

- 【0004】 そして、このような耐ドライエッチング性を向上させるために、アクリル酸と脂環式アルキルとのエステルを樹脂中の構成単位に導入することが有効であることが知られ、これまでエステル部にアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルの重合体(特開平4-39665号公報)や、エステル部にアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルとアクリル酸テトラヒドロピラニ

ルエステルとの共重合体（特開平 5-265212 号公報）などが提案されている。

【0005】しかしながら、このようなアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルを構成単位として導入すれば、透明性及び耐ドライエッチング性については、ある程度の向上効果が認められるが、その効果は必ずしも満足しうるものではない上に、アダマンタン骨格をもつアクリル酸エステル自体容易に入手しうるものではないためコスト高になるのを免れず、また感度の点でも不十分で、良好なパターン形状が得られないという欠点がある。

【0006】一方、A r F エキシマレーザを用いるプロセスにおいては、0.2 μm 以下の超微細パターンを解像性よく形成させることが重要な目的となっているが、このような超微細パターンを形成させる場合、基板とレジスト層との密着性が不足し、パターン倒れを生じるといった問題を伴う。このため、アクリル酸の 3-オキソシクロヘキシルエステル（特開平 5-346668 号公報）や、γ-ブチロラクトン（特開平 7-181677 号公報）のような含酸素複素環基をもつアクリル酸エ

ステルを構成単位として導入したものが提案されている。

【0007】しかしながら、このような含酸素複素環基をもつアクリル酸エステル単位を導入したアクリル系樹脂を A r F エキシマレーザに対して使用すると、密着性の点では幾分改善が認められるものの、現像液として用いられるアルカリ水溶液に対する親和性が不十分で、半導体素子製造の主流となっているパドル現像においては、忠実なレジストパターンが形成できない。このため、基板に対する密着性が優れ、しかもパドル現像可能なアルカリ水溶液に対する親和性を有する A r F エキシマレーザ用レジストを実現させることが、この分野における重要な課題となっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、A r F エキシマレーザに対する透明性が高く、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示すとともに、アルカリに対する親和性が高く、パドル現像により良好なレジストパターンを与える化学増幅型ホトレジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

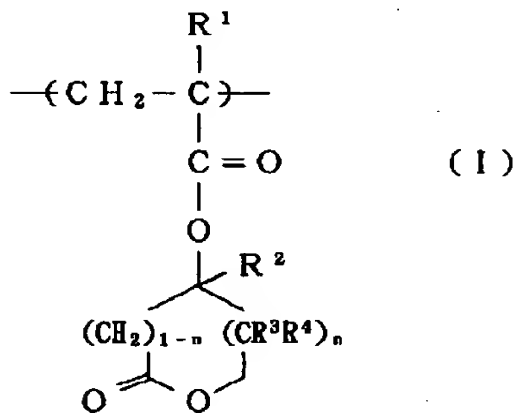
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、A r F エキシマレーザ用の化学増幅型ホトレジスト組成物、特にポジ型ホトレジスト組成物について種々研究を重ねた結果、アクリル系樹脂に、特定のブチロラクトン環をもつ構成単位を導入することにより、A r F エキシマレーザに対して良好な透明性を有し、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示す上に、アルカリに対し高い親和性を有する化学増

幅型ホトレジスト組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】すなわち、本発明は、（A）酸的作用によりアルカリに対する溶解性が変化するアクリル系樹脂及び（B）酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物において、（A）成分がその構成単位の少なくとも一部として一般式

【化 4】



（式中の R¹ は水素原子又はメチル基、R²、R³ 及び R⁴ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基であり、n は 0 又は 1 である）で表わされる構成単位を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸系重合体又は共重合体であることを特徴とする化学増幅型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の（A）成分は、酸的作用によりアルカリに対する溶解性が変化する、すなわちアルカリに対する溶解性が増加するアクリル系樹脂である。このようなアクリル系樹脂は、一般に（a）耐ドライエッチング性向上基や酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体と（b）エチレン性二重結合をもつ不飽和カルボン酸及び（c）他の単量体から選ばれる少なくとも 1 種との共重合体である。

【0012】この（a）のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体としては、これまで知られている化学増幅型ホトレジストにおいて、耐ドライエッチング性を向上させるために用いられているもの、あるいは酸解離性保護基を導入させるために用いられているものの中から任意に選ぶことができる。

【0013】このようなものとしては、例えば（a-1）アクリル酸若しくはメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子を tert-ブチル基、2-テトラヒドロピラニル基、2-テトラヒドロフラニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルアダマンチル基、1-エトキシエチル基及び 1-メトキシプロピル基などにより置換したもの又はアクリル酸若しくはメタクリル酸と 2-ヒドロキシ-3-ピナノンとのエステルのようなカルボキシル基を酸解離性置換基で保護したアクリル酸若しく

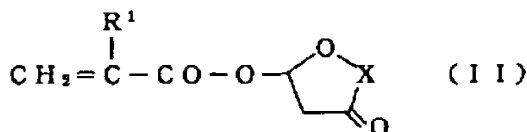
はメタクリル酸や、(a-2) アクリル酸若しくはメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子をアダマンチル基、シクロヘキシル基、ナフチル基、ベンジル基、3-オキソシクロヘキシル基、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプチル基、トリシクロデカニル基及びアセトニル基などにより置換したもの又はアクリル酸若しくはメタクリル酸とテルピネオールとのエステルのようなカルボキシル基を酸非解離性置換基で保護したアクリル酸若しくはメタクリル酸がある。

【0014】次に(b)のエチレン性二重結合をもつ不飽和カルボン酸は、アルカリ可溶性を付与するために用いられるものであって、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などがあるが、これらの中で特にアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0015】また、(c)の他の単量体は、(a)又は、(a)及び(b)の単量体と共重合させるものであって、このようなものとしては、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル及び対応するメタクリル酸アルキルや、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアミド類、例えばアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド及び対応するメタクリルアミドや、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、エチルビニルエーテルのようなエチレン結合をもつ化合物などが挙げられる。

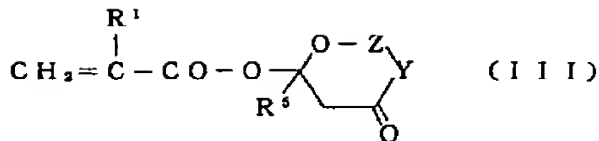
【0016】これらのほかに、本発明で用いられるアクリル系樹脂には、前記一般式(I)で表わされる構成単位以外の従来酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増加するアクリル系樹脂を製造する際の単量体として使用されることが未だ知られていない含酸素複素環状基をもつアクリル系単量体から誘導された構成単位を含ませることができる。このような単量体としては、一般式

【化5】



(式中のR¹は前記と同じ意味をもち、Xはメチレン基又はアルキル置換メチレン基である)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル及び一般式

【化6】



(式中のR¹は前記と同じであり、R⁵は水素原子又は低級アルキル基、Yは酸素原子、メチレン基又はアシル基を有するメチレン基、Zはメチレン基、アルキル置換メチレン基又はカルボニル基である)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを挙げることができる。

【0017】前記一般式(I I)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸の2-オキサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル、3-メチル-2-オキサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル又は3, 3-ジメチル-2-オキサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル及び対応するメタクリル酸のエステルを挙げることができる。

【0018】また、前記一般式(I I I)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸の2, 4-ジオキサシクロヘキサ-5-オン-1-イルエステル、3-メチル-2, 4-ジオキサシクロヘキサ-5-オン-1-イルエステル、3, 3-ジメチル-2, 4-ジオキサシクロヘキサ-5-オン-1-イルエステル、1-メチル-2-オキサシクロヘキサ-3, 5-ジオン-1-イルエステル、1-メチル-4-アセチル-2-オキサシクロヘキサ-3, 5-ジオン-1-イルエステル及び対応するメタクリル酸のエステルを挙げることができる。

【0019】本発明の(A)成分は、これらの単量体により構成されるが、(a)の単独重合体、(a)と

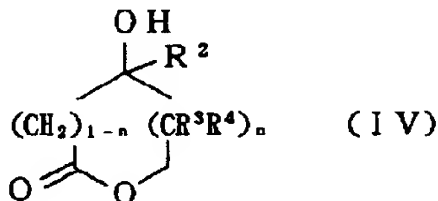
(b)及び(c)の中から選ばれた少なくとも1種との共重合体が好ましい。この中で好ましいのは、アクリル酸2-テトラヒドロピラニル、アクリル酸2-テトラヒドロフラニル、アクリル酸1-エトキシエチル、アクリル酸1-メトキシプロピル及び対応するメタクリル酸エステルのようなカルボキシル基の水酸基をアセタール系の酸解離性置換基で保護したアクリル酸及びメタクリル酸特にアクリル酸若しくはメタクリル酸の2-テトラヒドロピラニルエステルを単量体としたものが酸解離性が高く、露光後加熱処理による依存性が少ないので有利である。これらの前記一般式(I)で表わされる構成単位以外の構成単位は、20~80モル%、好ましくは20~50モル%である。

【0020】本発明においては、このような(A)成分の構成単位の少なくとも一部、すなわち前記の(a)~(c)成分の全部又はその中の一部が前記一般式(I)で表わされる構成単位であることが必要である。この構成単位の割合としては、全構成単位の20~80モル%、特に50~80モル%の範囲が、耐ドライエッチン

グ性、密着性、未露光部とのコントラストが良好になる点で好ましい。

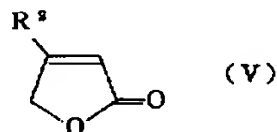
【0021】前記一般式(I)で表わされる構成単位は、例えばアクリル酸又はメタクリル酸に、慣用のエステル化方法に従い、一般式

【化7】



(式中のR²、R³、R⁴及びnは前記と同じ意味をもつ)で表わされる含酸素複素環ヒドロキシ化合物又は一般式

【化8】



(式中のR²は前記と同じ意味をもつ)で表わされる含酸素複素環化合物を反応させることにより得られる単体を用いることによって導入することができる。このような化合物としては、3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オン、4-メチル-3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オン、4,4-ジメチル-3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オン、3-メチル-3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オン、4-メトキシ-1-オキサシクロペンタン-3-エン-2-オンなどが挙げられ、この一般式(I V)の化合物として、特に好ましいのは、R²、R³、R⁴が水素原子又はメチル基のものであり、また一般式(V)の化合物として特に好ましいのはR²がメトキシ基のものである。特に、R²が水素原子で、R³及びR⁴がメチル基の4,4-ジメチル-3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オンのアクリル酸又はメタクリル酸エステルの場合が好ましい。

【0022】次に、本発明の(B)成分としては、これまで化学増幅型レジストの酸発生剤として知られている化合物の中から任意に選んで用いることができる。このような化合物としては、例えば次に示すものを挙げる

【0023】(イ)ビススルホニルジアゾメタン；ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなど。

【0024】(ロ)ニトロベンジル誘導体；p-トルエ

ンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジルなど。

【0025】(ハ)スルホン酸エステル；ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリトシレートなど。

【0026】(ニ)オニウム塩；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフェスフェート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフェスフェート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなど。

【0027】(ホ)ベンゾイントシレート及びそのアルキル置換体；ベンゾイントシレート、α-メチルベンゾイントシレートなど。

【0028】(ヘ)ハロゲン含有トリアジン化合物；2-(4-メトキシフェニル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレートなど。

【0029】(ト)シアノ基を有するオキシムスルホネート；α-(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、α-(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、α-(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、α-(エチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、α-(プロピルスルホニルオキシイミノ)-4-メチルフェニルアセトニトリル、α-(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-プロモフェニルアセトニトリル、α-(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、α-[1-(又は2-)ナフチルスルホニルオキシイミ

ノ]-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(10-カンファースルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドなど。

【0030】これらの酸発生剤の中で特に好ましいのは、オニウム塩及びシアノ基を有するオキシムスルホネートである。(A)成分と(B)成分の配合割合は、

(A)成分100重量部に対し、(B)成分0.5~30重量部、好ましくは、1~10重量部である。この範囲よりも少なくなると像形成ができないし、多くなると、均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0031】本発明のホトレジスト組成物には、所望に応じ、(A)成分及び(B)成分に加えて、通常の化学増幅型ホトレジストに慣用されている添加成分、例えば、ハレーション防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、密着性向上剤、可塑剤、着色剤、界面活性剤、付加的樹脂、有機カルボン酸、アミン類など本発明組成物の特性が阻害されない範囲の量で配合することができる。

【0032】本発明のホトレジスト組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0033】本発明のホトレジスト組成物を用いれば、例えば次のようにしてパターン形成することができる。すなわち、このホトレジスト組成物を、シリコンウエハなどの基板上に塗布し、70~150℃で30~150秒間プリベイクを行い、レジスト層を形成したのち、マスクを介してArFエキシマレーザなどの放射線を照射し、70~150℃程度の加熱を30秒から150秒行い、次いで現像を行う。レジストの現像液としては、アルカリ性水溶液を用いることができ現像により、露光部がアルカリ性水溶液に溶解し、ポジ型のパターンが得られる。アルカリ性水溶液としては例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの水溶液を用いることができる。

【0034】

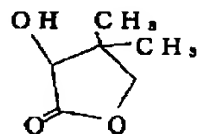
【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0035】参考例1

4,4-ジメチル-3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オン70.2g(0.54モル)、トリエチルアミン60g(0.60モル)をテトラヒドロフラン200ミリリットルに溶解し、十分攪拌した後、これにメタクリロイルクロリド62.4g(0.60モル)を25℃で1時間にわたって滴下した。

【0036】次いで、25℃にて24時間反応させた後、反応液をろ過した。そのろ液の溶媒を留去し、残存生成物をジエチルエーテル300ミリリットルに溶解し、10重量%水酸化ナトリウム溶液で10回洗浄した。次いで、n-ヘプタンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより生成し、無色の液体として、式

【化9】



で表わされる化合物のメタクリル酸エステルを得た。この生成物の¹H-NMR(溶媒:アセトン-d₆)を測定した結果、1.15ppm、1.25ppm、1.92ppm、4.10ppm、5.50ppm、5.62ppm、6.12ppmにピークが認められた。

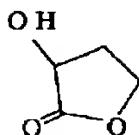
【0037】このようにして得たメタクリル酸エステル20.0g(0.094モル、全モノマーに対するモル%は75モル%)、メタクリル酸2-テトラヒドロピラニル5.3g(0.031モル、全モノマーに対するモル%は25モル%)をテトラヒドロフラン150gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.82gを加え、75℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン5リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、上記の重合性モノマーとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルの共重合体(A-1)を得た。この共重合体の収量は15.0gであり、重量平均分子量は14,000で、分散度は1.90であった。

【0038】参考例2

3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オン55.1g(0.54モル)、トリエチルアミン60g(0.60モル)をテトラヒドロフラン200ミリリットルに溶解し、十分攪拌した後、これにメタクリロイルクロリド62.4g(0.60モル)を25℃で1時間にわたって滴下した。次いで、25℃にて24時間反応させた後、反応液をろ過した。そのろ液の溶媒を留去し、残存生成物をジエチルエーテル300ミリリットルに溶解し、10重量%水酸化ナトリウム溶液で10回洗浄した。次いで、n-ヘプタンを溶媒としてカラムクロ

11

マトグラフィーにより生成し、無色の液体として、式【化10】



で表わされる化合物のメタクリル酸エステルを得た。この生成物の¹H-NMR (溶媒: アセトン-d₆) を測定した結果、1.92 ppm、2.30~2.50 ppm、3.90~4.10 ppm、5.20 ppm、5.60 ppm、6.12 ppmにピークが認められた。

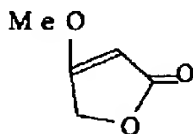
【0039】このようにして得たメタクリル酸エステル17.4 g (0.094モル、全モノマーに対するモル%は75モル%)、メタクリル酸2-テトラヒドロピラニル5.3 g (0.031モル、全モノマーに対するモル%は25モル%)をテトラヒドロフラン560 gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.81 gを加え、75℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン5リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、上記のメタクリル酸エステルとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルの共重合体(A-2)を得た。この共重合体の収量は14.9 gであり、重量平均分子量は13,500で、分散度は2.01であった。

【0040】参考例3

4-メトキシ-1-オキサシクロペンタ-3-エン-2-オン62.6 g (0.54モル)をテトラヒドロフラン200ミリリットルに溶解し、十分攪拌した後、これにメタクリル酸112 g (1.08モル)を加え攪拌した。

【0041】次いで、パラトルエンスルホン酸0.3 gを加え、25℃で4時間反応させた後、反応液をジエチルエーテル300ミリリットルに溶解し、10重量%水酸化ナトリウム溶液で10回洗浄した。次いで、n-ヘプタンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより生成し、無色の液体として、式

【化11】



で表わされる化合物のメタクリル酸エステルを得た。この生成物の¹H-NMR (溶媒: アセトン-d₆) を測定した結果、1.92 ppm、2.30~2.80 ppm、3.80 ppm、5.65 ppm、6.12 ppmにピークが認められた。

【0042】このようにして得たメタクリル酸エステル20.2 g (0.094モル、全モノマーに対するモル

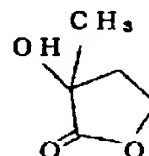
12

%は75モル%)、メタクリル酸2-テトラヒドロピラニル5.3 g (0.031モル、全モノマーに対するモル%は25モル%)をテトラヒドロフラン560 gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.81 gを加え、75℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン5リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、上記のメタクリル酸エステルとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルの共重合体(A-3)を得た。この共重合体の収量は15.5 gであり、重量平均分子量は14,000で、分散度は2.10であった。

【0043】参考例4

3-ヒドロキシ-3-メチル-1-オキサシクロペンタ-2-オン62.6 g (0.54モル)、トリエチルアミン60 g (0.60モル)をテトラヒドロフラン200ミリリットルに溶解し、十分攪拌した後、これにメタクリロイルクロリド62.4 g (0.60モル)を25℃で1時間にわたって滴下した。次いで、25℃にて24時間反応させた後、反応液をろ過した。そのろ液の溶媒を留去し、残存生成物をジエチルエーテル300ミリリットルに溶解し、10重量%水酸化ナトリウム溶液で10回洗浄した。次いで、n-ヘプタンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより生成し、無色の液体として、式

【化12】



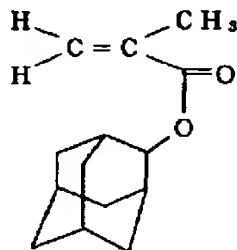
で表わされる化合物のメタクリル酸エステルを得た。この生成物の¹H-NMR (溶媒: アセトン-d₆) を測定した結果、1.80 ppm、1.92 ppm、2.30~2.50 ppm、3.90~4.10 ppm、5.65 ppm、6.12 ppmにピークが認められた。

【0044】このようにして得たメタクリル酸エステル18.7 g (0.094モル、全モノマーに対するモル%は75モル%)、メタクリル酸2-テトラヒドロピラニル5.3 g (0.031モル、全モノマーに対するモル%は25モル%)をテトラヒドロフラン560 gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.81 gを加え、75℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン5リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、上記のメタクリル酸エステルとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルの共重合体(A-4)を得た。この共重合体の収量は15.0 gであり、重量平均分子量は12,000で、分散度は1.85であった。

【0045】参考例5

参考例1における重合性モノマーの代りに、全モノマーに対するモル%が50モル%となる量のメタクリル酸アダマンチルを用い、参考例1と同様にして、式

【化13】

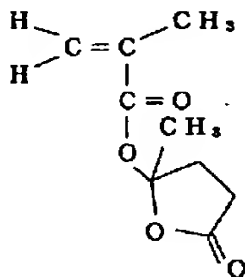


で表わされるメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルとメタクリル酸との共重合体(A-5)を得た。収量は16.0gであり、重量平均分子量は16,500で、分散度は2.20であった。

【0046】参考例6

参考例1における重合性モノマーの代りに、式

【化14】



で表わされる化合物のメタクリル酸エステル17.2g(0.094モル、全モノマーに対するモル%は75モル%)を用い、参考例1と全く同様にして、上記モノマーとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルの共重合体(A-6)を得た。この共重合体の収量は14.7gであり、重量平均分子量は14,500で、分散度は、1.98であった。

【0047】実施例1

参考例1で得た重合体(A-1)100重量部、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート2重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート680重量部に溶解してポジ型レジスト溶液を得た。次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で100℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.5μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置(ニコン社製)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を選択的に照射したのち、110℃90秒間PEB処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。

【0048】このような操作で形成された0.25μmのラインアンドスペースが1:1に形成される露光時間

を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、5.0mJ/cm²であった。また、このようにして形成された0.25μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、観察したところ、基板に対して垂直な矩形のレジストパターンであった。また、このような操作で0.20μmのレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかった。次いで、テトラフルオロメタンガスをエッチングガスとして、エッチング装置OAPM-406(東京応化工業株式会社製)でドライエッチングし、耐ドライエッチング性を単位時間当たりの膜減り量で評価し、ポリヒドロキシスチレンを1.0とした場合、1.1であった。

【0049】実施例2

実施例1において、重合体(A-1)を同量の参考例2で得た重合体(A-2)に代えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例1と同様な定義の感度は、6.0mJ/cm²であり、形成された0.25μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、観察したところ、基板に対して垂直な矩形のレジストパターンであった。また、このような操作で0.20μmのレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかった。また、実施例1と同様な定義の耐ドライエッチング性を調べたところ、1.1であった。

【0050】実施例3

実施例1において、重合体(A-1)を同量の参考例3で得た(A-3)に代えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例1と同様な定義の感度は、5.5mJ/cm²であり、形成された0.25μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、観察したところ、基板に対して垂直な矩形のレジストパターンであった。また、このような操作で0.20μmのレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかった。また、実施例1と同様な定義の耐ドライエッチング性を調べたところ、1.1であった。

【0051】実施例4

実施例1において、重合体(A-1)を同量の参考例4で得た重合体(A-4)に代えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例1と同様な定義の感度は、5.0mJ/cm²であり、形成された0.25μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、観察したところ、基板に対して垂直な矩形のレジストパターンであった。また、このような操作で0.20μmのレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかつ

た。また、実施例1と同様な定義の耐ドライエッチング性を調べたところ、1.2であった。

【0052】比較例1

実施例1において、重合体(A-1)を同量の参考例5で得た重合体(A-5)に代えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例1と同様な定義の感度は、 $15\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のレジストパターンは解像することができなかった。また、実施例1と同様な定義の耐ド

10

【0053】比較例2

*

*実施例1において、重合体(A-1)を同量の参考例6で得た重合体(A-6)に代えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。その際の実施例1と同様な定義の感度は、 $5.0\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、このような操作で $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかったものの、形成された $0.30\text{ }\mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、観察したところ、基板に対して台形状のレジストパターンであった。また、同様にして、耐ドライエッチング性を調べたところ、1.5であった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

// C 0 8 F 20/28

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R